

POWERED BY **Dialog**

---

**TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE****Publication Number:** 09-274335 (JP 9274335 A) , October 21, 1997**Inventors:**

- MIYAZAKI KEIKO
- YANAGIHORI AKIHIKO
- TAKAHASHI NORIAKI
- YAMAOKA HIROAKI

**Applicants**

- MITSUBISHI CHEM CORP (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

**Application Number:** 08-085024 (JP 9685024) , April 08, 1996**International Class (IPC Edition 6):**

- G03G-009/087
- G03G-009/08
- G03G-009/09

**JAPIO Class:**

- 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS--- Business Machines)
- 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY--- High Polymer Molecular Compounds)

**JAPIO Keywords:**

- R005 (PIEZOELECTRIC FERROELECTRIC SUBSTANCES)
- R041 (CHEMISTRY--- Decomposable Plastics)

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a biodegradable toner having a fixing property a low fixing temperature and excellent in low-temperature fixability, anti-offsetting property) and blocking resistance by incorporating specified polyester resin and a colorant.

**SOLUTION:** This toner contains a colorant and polyester resin obtained by bringing a composition containing lactic acid and ter- or higher functional oxycarboxylic acid preferably in a weight ratio of 80:20 to 99.9:0.1 into dehydration polycondensation. Optical isomers preferably account for at least 5mol% of the entire lactic acid monomer. The oxycarboxylic acid is preferably aliphatic oxycarboxylic acid, especially tartaric acid or citric acid and the preferably amount of the oxycarboxylic acid is 0.1-20wt.%.

**JAPIO**

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.  
Dialog® File Number 347 Accession Number 5659535

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-274335

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	9/08
	9/08			3 3 1
	9/09			3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-85024	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月8日	(72) 発明者	宮崎 景子 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	柳堀 昭彦 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	高橋 徳明 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 定着性、定着強度、耐オフセット性、および耐ブロッキング性に優れた生分解性を有するトナーを提供する。

【解決手段】 乳酸および3官能以上のオキシカルボン酸を含有する組成物を脱水重縮合して得られたポリエステル樹脂および着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸および3官能以上のオキシカルボン酸を含有する組成物を脱水重合して得られたポリエステル樹脂および着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 乳酸と3官能以上のオキシカルボン酸の重量比（乳酸：3官能以上のオキシカルボン酸）が80：20～99.9：0.1であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 ポリエステル樹脂の数平均分子量が2000以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 ポリエステル樹脂のテトラヒドロフラン不溶分が10～80重量%であることを特徴とする請求項1乃至3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 ポリエステル樹脂のガラス転位点が30～80℃であり、軟化点が60～170℃であることを特徴とする請求項1乃至4に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電荷像現像用トナーに関する。更に詳しくは、生分解性を有するバインダー樹脂を主成分とする定着性（低温定着性、定着温度、耐オフセット性）、耐ブロッキング性に優れた静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、廃棄物処理、環境保全、およびリサイクル等の見地から、生分解性材料への期待が高まっており、トナーについても例外ではない。従来のトナーは、生分解性がないため、トナーまたはトナー樹脂を土中に埋め立て処理をした場合に、土中に永久に残存するという問題を抱えている。また近年、複写機やプリンターに使用される普通紙の使用量が飛躍的に増大しており、これらの普通紙を再生、再利用することが重要な技術のひとつとなっているが、従来のスチレン系を中心とするバインダー樹脂では、アルカリ加水分解による脱墨が困難であり、普通紙をリサイクルする際の弊害のひとつとなっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような観点から、生分解性を有し、アルカリ加水分解において効率よく分解され、紙のリサイクルにも有用であるとして、ポリヒドロキシカルボン酸を中心とする脂肪族ポリエステルを主成分とするトナーが提案されている。例えば特開平7-120975号公報には乳酸ホモポリマーをトナー化する方法が提案されており、その代表格として開環重合法により得られたポリ乳酸があげられている。開環重合法では、乳酸をいったん脱水反応によりオリゴマー化し、これを解重合することにより環状二量体のラクチド

へと導き、さらにこれを開環重合するという手法がとられている。このような煩雑な工程をたどるため、得られたポリ乳酸をトナー用樹脂として使用するには非常に高価なものとなる。またこの手法ではポリ乳酸の好ましい変性の為に使用されるモノマー種が環状エステルに限られ、実質的に3価以上の多官能成分を使用し、所望の架橋構造をもたせることは非常に困難である。

【0004】一方、静電荷像現像用トナーは、速やかに定着し、そしてトナーが定着ローラー表面に転移して、以後定着工程を通過する転写材をローラー上のトナーによって汚す、所謂オフセット現象を発生しないことが必要である。さらに、トナーは保存時あるいは運搬時等にブロッキングするような事があってはならない。このようなトナーは、流動性、帯電性等が著しく劣化しており、もはや現像剤としての機能を果たすことが出来ない。そこで、トナーの主要成分であるバインダー樹脂には微妙な硬度及び熱溶解特性が要求され、着色剤等が分散されたバインダー樹脂を粉砕・分級して得られるトナーは、現像器内の攪拌による機械的衝撃に対して微粉を発生することなく、またトナー自体が凝集することなく良好な流動性を示すことが必要であり、また定着時には低温で速やかに溶解すること、そして溶解時に溶解トナーが凝集性を示すことが必要である。

【0005】これらの性能を全て満足するバインダー樹脂を設計することは極めて困難であり、特に定着性と耐オフセット性・耐ブロッキング性は相反する性能である為両者の性能を両立することは極めて難しい。そこで、従来からバインダー樹脂として使用される重合体の分子量及び分子量分布について多くの提案がなされている。例えば、数平均分子量が1000～4000の低温溶解、高流動性樹脂を50～95重量%含有するトナーが提案されているが（特公昭59-107360号公報）、耐オフセット性、耐ブロッキング性にお問題を残している。

【0006】また、特公昭63-32180号公報においては分子量が $10^3 \sim 8 \times 10^4$ 及び $10^5 \sim 2 \times 10^6$ の各々の領域に少なくとも1つの極大値をもつスチレン共重合体バインダー樹脂を使用することが提案されている。しかしながら、上記公報によるトナーは、転写材への定着性特に定着強度と耐ブロッキング性の両立において未だ満足のいく結果が得られていない。すなわち、該方法によると、定着性を良くする為には低分子量成分の含有量を増やさなければならず、この為、耐ブロッキング性に問題が生じる。一方、耐ブロッキング性を良くする為には、高分子量成分の含有量を増やす必要があり、定着性に問題をきたす。

【0007】また、特開平6-308765号公報には、無水トリメリット酸、グリセリンまたはトリメチロールプロパン等同種の官能基を有する架橋剤で架橋された乳酸ポリエステルを使用することが提案されている。

しかしながら、これらは、架橋性が悪く定着性特に耐オフセット性が充分でなく、熱ローラーがトナーによって汚れやすいという欠点があった。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題を解決して、生分解性を有する脂肪族ポリエステルを含有する、定着性（低温定着性、定着温度、耐オフセット性）、耐ブロッキング性に優れたトナーを提供すべく、鋭意検討した結果、上記性能を満足するトナーを完成するに至ったものである。すなわち、本発明の要旨は、乳酸および3官能以上のオキシカルボン酸を含有する組成物を脱水重縮合して得られたポリエステル樹脂および着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーに存し、生分解性を有し、特に耐オフセット性に優れたトナー樹脂を提供することにある。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるトナーは乳酸と3官能以上のオキシカルボン酸を脱水重縮合して得られるポリエステル樹脂を含有するものであり、乳酸と3官能以上のオキシカルボン酸の重量比（乳酸：3官能以上のオキシカルボン酸）が80：20～99.9：0.1であることが好ましい。このポリエステル樹脂は3官能以上のオキシカルボン酸により、架橋されたゲル成分を有し、ゲル成分量はテトラヒドロフラン不溶分を目安として表される。

【0010】本発明に使用される乳酸には、L体、D体、DL体、あるいはD体とL体の混合物が挙げられ、特に限定されるものではない。ただし得られるポリ乳酸に融点が見れると、トナーの定着性が悪化するため、融点を有さないポリ乳酸が好ましい。このような非晶性のポリ乳酸を得るには、全乳酸単量体のうち、少なくとも5モル%が、光学異性体で占められていることが好ましく、20モル%以上が光学異性体であることが好ましい。

【0011】本発明に使用される3官能以上のオキシカルボン酸とは、1分子内に1個以上の水酸基及び1個以上のカルボキシル基を有し、水酸基とカルボキシル基の総和が3以上である化合物であって、芳香族のタイプと脂肪族のタイプがあり、いずれも使用可能である。具体的には、リンゴ酸、ジメチロールブタン酸、酒石酸、クエン酸等の脂肪族オキシカルボン酸類、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゼンジアセチル酸等の芳香族オキシカルボン酸類などがある。生分解性という見地からすると脂肪族のものが好ましく、入手が容易であるという点から酒石酸、クエン酸等が特に好ましい。ただし使用するオキシカルボン酸の種類によっては、反応系中にカルボキシル基あるいは水酸基が過剰になってしまうため、所望のゲル成分量が得られる以前に、反応が進まなくなる場合がある。これを防止するためには、場合によっては2価のアルコ

ールあるいはジカルボン酸をさらに適量添加するのが好ましい。

【0012】3官能以上のオキシカルボン酸成分の添加によるゲル成分の生成は、樹脂の分子量分布を広げ、ガラス転移温度を高める効果があると同時に、樹脂の熔融時に弾性を付与することもできる。従って定着時の耐オフセット性を向上せしめることができる。しかし、多官能化合物を大量に用いると、重合時、急激な架橋反応に伴う粘度上昇が起こり、所望の分子量が得られる前に攪拌が不良となり、均一な攪拌が出来なくなる。従って3官能以上のオキシカルボン酸の添加量は、0.1～20重量%、好ましくは1～15重量%、より好ましくは3～10モル%である。また、得られた樹脂中のテトラヒドロフラン（THF）不溶分は、通常10～80重量%、好ましくは10～70重量%、より好ましくは10～50重量%である。なお、THF不溶分は、バインダー樹脂1gを100gのTHF中にスターラーで攪拌しながら25℃で10時間かけて溶解させ、濾過後の不溶分を測定することにより求められる。

【0013】本発明における脱水重縮合とは、ラクチドを原料とするいわゆる開環重合とは根本的に異なる製造方法であり、開環重合が基本的に重付加であるのに対し、本方法は重縮合である。本方法の脱水重縮合は、溶媒を使用してもよいが、基本的にコスト増につながるため、好ましくは、溶媒を使用しない、熔融重縮合である。さらに詳細に脱水重縮合について述べると、本方法では例えば、触媒の存在下、常圧あるいは減圧下、乳酸あるいは乳酸オリゴマーを加熱することにより、目的のポリマーを得ることが出来る。触媒としては特に限定されないが、ゲルマニウム触媒あるいはチタン触媒が、所望の分子量を有するポリマーが得られ易い点で好ましい。具体的には、酸化ゲルマニウム、あるいはテトラエトキシゲルマニウム、テトラブトキシゲルマニウムなどの有機アルコキシゲルマニウム、酸化チタン、あるいはテトラブトキシチタン、テトラプロポキシチタンなどの有機チタン化合物、さらにはこれらの混合物などが挙げられる。

【0014】重縮合温度は通常は140～220℃、乳酸の環状2量体を抑制するという観点から好ましくは160～210℃、より好ましくは180～200℃である。反応温度が220℃を超えると、ポリマーの熱分解が起こり、乳酸の環状2量体であるラクチドが副生し、好ましくない。反応温度が140℃以下だと、重合速度が遅くなり、製造上好ましくない。

【0015】反応圧力は、通常は常圧～2mmHg、最終的には30～5mmHgが好ましい。反応温度にもよるが、一般に2mmHg以下では、ラクチドが生成しやすくなる。本発明のトナーに含有させる乳酸と3官能以上のオキシカルボン酸からなる、架橋されたゲル成分を含むポリエステル樹脂のガラス転移温度は30～80℃

であることが好ましく、特に好ましくは40～80℃、更に好ましくは50～70℃である。30℃より低い値では、ブロッキング性が悪くなり、また80℃以上になると定着性が悪くなる傾向にある。また、本発明におけるポリエステル樹脂の軟化点は、60～170℃が好ましい。特に好ましくは80～140℃である。60℃以下では耐オフセット性の悪化が見られ、170℃以上では定着温度が高くなる傾向にある。

【0016】更に架橋度の目安となるテトラヒドロフラン不溶分は、前述の如く通常10～80重量%、好ましくは10～70重量%、より好ましくは10～50重量%である。本発明のポリエステル樹脂のTHF可溶分は、数平均分子量が、好ましくは2000以上、特に好ましくは7000～10万、更に好ましくは7000～4万である。数平均分子量が低すぎると粉砕が極めて困難であるので好ましくなく、また高すぎると粉砕性が悪化する傾向にある。

【0017】これら所望の物性のポリエステル樹脂は、上述の重合反応の条件を選択することによって得られる。例えば、重合時間を長くするか或いは減圧度を高めれば数平均分子量の大きい樹脂が得られる。ガラス転移温度、軟化点はポリエステル樹脂の分子量と相関関係を有する。或いは、樹脂中のオリゴマー成分を除去するとガラス転移温度、軟化点を上げることが出来る。オリゴマーの除去は、例えば、溶媒抽出、再沈殿などの手段が採られる。

【0018】ゲル成分（テトラヒドロフラン不溶分）の量は、架橋剤の使用量及び反応条件の選択によって調節できる。すなわち、ゲル成分量を大きくするには、架橋剤の量を多くすれば良い。或いは架橋剤の使用量が同じでも、分子量を大きくする条件で重合すればゲル成分量は大きくなる。本発明のトナーはバインダー樹脂の主成分を上記のポリエステル樹脂とすることが好ましいが、定着性向上のため、さらに、主として脂肪酸ジオールと脂肪酸ジカルボン酸からなる、トナーの軟化点よりも低い融点を有する脂肪酸ポリエステルを添加することが出来る。この主として脂肪酸ジオールと脂肪酸ジカルボン酸からなる脂肪酸ポリエステルは特に限定されないが、ポリブチレンサクシナート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンサクシナート、ポリエチレンアジペート、あるいはこれらに脂肪酸オキシカルボン酸が少量共重合されたものであっても良い。

【0019】本発明トナーはかかるポリエステル樹脂を含有するバインダー樹脂以外に着色剤を含有する。更に必要に応じて帯電制御剤等のトナーに使用される種々の添加剤を含有する。着色剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、クロムイエロー、ローズベンガル、トリアリ

ールメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系染料等を挙げることができる。着色剤の量はバインダー樹脂100重量部に対し3～20重量部程度である。

【0020】本発明トナーは、乾式1成分現像剤及び2成分現像剤のいずれにも使用でき、1成分の現像剤に使用する磁性体としては、フェライト、マグネタイト等をはじめとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す合金、或は化合物または強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を示すようになる合金、例えば、マンガン-銅-アルミニウムあるいはマンガン-銅-スズ等のマンガンを銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、または二酸化クロム等を挙げることが出来る。磁性体は、平均粒径0.3～30μmの微粉末の形でバインダー樹脂中に均一に分散される。磁性体粒子の含有量は、バインダー100重量部当たり20～70重量部、好ましくは40～70重量部が望ましい。

【0021】トナーの帯電制御は、バインダー樹脂、着色剤自体で行っても良いが、必要に応じて帯電制御剤を併用しても良い。正帯電制御剤として、4級アンモニウム塩、塩基性・電子供与性の有機物質、負帯電制御剤として、金属キレート類、合金染料、酸性もしくは電子求引性の有機物質等を用いることができる。帯電制御剤の添加量はバインダー樹脂の帯電性、着色剤の添加量・分散方法を含めた製造方法、その他の添加剤の帯電性等の条件を考慮した上で決めることができるが、バインダー樹脂100重量部に対して0.1～10重量部が適当である。この他、金属酸化物等の無機粒子や前記有機物質で表面処理した無機物質を用いても良い。これら帯電制御剤は、バインダー樹脂中に混合添加して用いても、トナー粒子表面に付着させた形で用いても良い。

【0022】さらにまた、固体電解質、高分子電解質、電荷移動錯体、酸化スズ等の金属酸化物等の導電体、半導体、あるいは強誘電体、磁性体等を添加しトナーの電気的性質を制御することができる。この他、トナー中には熱特性・物理特性等を調整する目的で各種可塑性・離型剤等の助剤を添加することも可能である。この添加量は、バインダー樹脂100重量部に対し0.1～10重量部が適当である。

【0023】さらに、トナー粒子にたいして、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>等の微粉末を添加し、これらでトナー粒子表面を被覆せしめることによってトナーの流動性・耐凝集性の向上を図ることができる。その添加量は、バインダー樹脂100重量部に対し0.1～10重量部が好ましい。本発明のトナーの製造方法には、従来から用いられている各種トナー製造法が適用できるが、例えば一般的製造法として次の例が挙げられる。まず、樹脂、着色剤（場合により帯電制御剤等）をボールミル、V型混合機、S型混合機、ヘンシェルミキサー等で均一に分散する。次いで分散物を双腕ニーダー、加圧ニーダー等で熔融混練する。該混合物をハンマーミル、

ジェットミル、ボールミル等の粉砕機で粉砕し、さらに得られた粉体を風力分級機等で分級する。

【0024】得られたトナーは、キャリアと混合して電子写真用現像剤を形成させ、従来から実施されている電子写真法による複写に用いることができる。なお、キャリアは、公知の鉄粉系、フェライト系キャリア等の磁性物質またはそれらの表面にコーティングを施したものをトナー1部に対して10部～100部用いることが好ましい。

#### 【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はその要旨を超えない限り以下に限定されるものではない。なお、分子量、軟化点(T<sub>s</sub>)、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、THF不溶分の測定は次の測定方法により行なった。

#### 【0026】(1) 分子量

分子量の測定は、樹脂をTHFに溶解し、不溶分を濾過した後次の条件下にGPC測定を行ない得られた保持時間を基にしてポリスチレンについて既知の保持時間と分子量の関係から求めたポリスチレン換算分子量である。分離カラム：以下の三種類のポリスチレン充填カラム(東ソー(株)製)を順次に三本連結して使用した。

「TSK GEL G-1000H」

「TSK GEL G-2000H」

「TSK GEL G-4000H」

流出液：テトラヒドロフラン

流出速度：1ml/分

流出温度：40℃

#### 【0027】(2) 軟化点(T<sub>s</sub>)

軟化点の測定は、高架式フローテスター(島津フローテスターCFT-500形)を用いて行なう。具体的には、重量1.0gの試料を昇温速度3℃/minでプランジャーにより30kgfの荷重をかけ、直径1mm、長さ10mmのノズルより押し出し、得られた流出曲線より軟化点を求める。

#### 【0028】(3) ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)

ガラス転移温度の測定はASTM D3418-82に準じて行なう。測定装置は例えばPSC7000(真空理工(株)製)を用いれば良い。

#### (4) THF不溶分

試験管に試料1gをとり、テトラヒドロフラン(THF)100mlに溶解させ、25℃で、10時間攪拌した。濾過にてTHF不溶分をとり、これを風乾後、50℃で5時間真空乾燥し、重量を求めた。

#### 【0029】実施例1

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量500mlの反応容器内に、90%DL乳酸水溶液300g、酒石酸14g、テトラブトキシゲルマニウム400μlを仕込んだ。容器内反応物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下、180℃で

2時間反応させた後、30mmHgの減圧下において3時間重縮合反応を行なった。引続き反応温度を200℃に昇温したところ、2.5時間でゲル化し、攪拌不能となったので、反応を終了した。得られたポリマーはMn=4060、Mw=24170、THF不溶分は30重量%、T<sub>g</sub>=38℃、T<sub>s</sub>=116℃であった。

【0030】上記方法で得られたポリマー100重量部に対して、カーボンブラック(三菱化学(株)製、#30)6重量部、ポリアルキレンワックス(三洋化成(株)製、ビスコール550P)3重量部、ニグロシン染料(オリエント化学(株)製、ボントロンN-04)2重量部を分散混合した後、二軸押出機を用いて溶融混練した。冷却後、ハンマーミルで粗粉砕し、次いで超音速ジェットミル粉砕機にて微粉砕した。得られた粉体を風力分級機で分級し、平均粒径10.1μmのトナーAを得た。

#### 【0031】実施例2

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量500mlの反応容器内に、90%DL乳酸水溶液300g、酒石酸14g、テトラブトキシチタン200μlを仕込んだ。容器内反応物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下、180℃で2時間反応させた後、30mmHgの減圧下において3時間重縮合反応を行なった。引続き反応温度を200℃に昇温したところ、2.5時間でゲル化し、攪拌不能となったので、反応を終了した。得られたポリマーはMn=5100、Mw=28220、THF不溶分は35重量%、T<sub>g</sub>=39℃、T<sub>s</sub>=119℃であった。上記方法で得られたポリマー100重量部を用い実施例1と同様にして混練、粉砕、分級を行い、平均粒径10.1μmのトナーBを得た。

#### 【0032】実施例3

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量500mlの反応容器内に、90%DL乳酸水溶液300g、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸20g、テトラブトキシゲルマニウム400μlを仕込んだ。容器内反応物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下、180℃で2時間反応させた後、30mmHgの減圧下において3時間重縮合反応を行なった。引続き反応温度を200℃に昇温したところ、3.0時間でゲル化し、攪拌不能となったので、反応を終了した。得られたポリマーはMn=6000、Mw=31220、THF不溶分は40重量%、T<sub>g</sub>=40℃、T<sub>s</sub>=123℃であった。上記ポリマー100重量部を用いて、実施例1と同様にして混練、粉砕、分級を行い、平均粒径10.1μmのトナーCを得た。

#### 【0033】実施例4

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量500mlの反応容器内に、90%DL乳酸水溶液300g、リンゴ酸6.7g、エチレングリコ

ール1.6g、テトラブトキシゲルマニウム400 $\mu$ lを仕込んだ。容器内反応物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下、180℃で2時間反応させた後、30mmHgの減圧下において3時間重縮合反応を行なった。引続き反応温度を200℃に昇温したところ、3.0時間でゲル化し、攪拌不能となったので、反応を終了した。得られたポリマーはMn=4100、Mw=25200、THF不溶分は20重量%、Tg=38℃、Ts=120℃であった。

【0034】上記ポリマー100重量部を用いて、実施例1と同様にして混練、粉碎、分級を行い、平均粒径10.1 $\mu$ mのトナーDを得た。トナーA、B、C、Dを

用いて、以下の試験を行なった。

定着テスト：未定着のトナーを400mm/secの定着ローラーに通紙し、定着する下限温度とホットオフセットが発生する温度を調べた。

耐ブロッキングテスト：トナーに一定荷重を加え、放置した後のブロッキング性の良否を判定した。

こすり残存率テスト：種々の付着量を有する未定着トナーを150℃、400mm/secの定着ローラーに通紙後、こすり試験を行った。こすり残存率を下式より求め、その最小値を最低こすり残存率と定義した。

【0035】

【数1】

$$\text{こすり残存率 (\%)} = \frac{\text{こすり試験後の画像濃度}}{\text{こすり試験前の画像濃度}} \times 100$$

【0036】結果を表-1に示す。

【0037】

表 - 1

No.	トナー No.	定着下限 温 度	ホットオフセ ット発生温度	最低こすり 残存率 (%)	耐ブロッ キング性
実施例1	A	135℃	220℃以上	79	良
" 2	B	140℃	同 上	76	良
" 3	C	140℃	同 上	70	良
" 4	D	140℃	同 上	73	良

【0038】

【発明の効果】本発明により、定着性、定着強度、耐オ

フセット性、および耐ブロッキング性に優れた生分解性を有するトナーを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山岡 弘明  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内